

## 明 細 書

### 光輝性塗膜形成方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、被塗物上に光輝性塗膜を形成する方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 光輝性塗膜は、通常、アルミニウムフレーク、マイカフレーク等のフレーク状光輝性顔料を含むと共に、各種色調を有している。このような光輝性塗膜は、該光輝性顔料に、塗膜外部からの入射光が反射してキラキラと輝き、該塗膜の各種色調と相俟って変化に富んだ独特の美粧性外観を有している。

[0003] 近年、特に、自動車車体等に形成される光輝性塗膜には、緻密感に優れること、高いフリップフロップ性を有すること等の高品質な外観が要望されている。ここで、緻密感とは、塗膜中の光輝性顔料に基づく、均一で連続的な光輝感を意味する。緻密感とは、通常、光輝性顔料のざらついた粒子感が小さい場合に優れている。また、フリップフロップ性とは、フレーク状光輝性顔料が、塗膜内で塗面に平行に配向する結果、ハイライト(塗膜を正面から見る場合)ではよく光を反射して高明度となり、一方シェード(塗膜を斜めから見る場合)では低明度となること、即ち、視覚の方向によって明度差がある性質を意味する。

[0004] 特開2002-273333号は、被塗物に、光輝性ベース塗膜を2段階で形成し、次いでクリアー塗膜を形成する方法であって、第1ステージと第2ステージとのベース塗膜の膜厚比率を2/1〜4/1とする光輝性塗膜形成方法を開示している。この光輝性塗膜形成方法により、光輝性塗膜の光輝ムラを防止できる。

[0005] しかしながら、上記従来の光輝性塗膜形成方法では、特に水性光輝性ベース塗料を用いた場合には、フレーク状光輝性顔料の配向が不十分となりやすく、緻密感に優れ、フリップフロップ性が高い光輝性塗膜を得ることはできなかった。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、被塗物上に、水性光輝性ベース塗料を用いて、緻密感に優れ、

且つ高いフリップフロップ性を有する光輝性複層塗膜を形成できる方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究した。その結果、被塗物に水性光輝性熱硬化型ベース塗料を3乃至5段階で塗装後、熱硬化型クリアー塗料を塗装することにより、該目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて、完成されたものである。
- [0008] 本発明は、下記の光輝性塗膜形成方法を提供する。
- [0009] 1. (1)被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装する工程であって、第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、0.3〜5 $\mu$ mとなるように塗装する工程、  
(2)ベース塗料(A)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(B)を塗装する工程、及び  
(3)ベース塗料(A)の塗膜及びクリアー塗料(B)の塗膜からなる二層塗膜を、加熱して、硬化した該二層塗膜を得る工程を含む光輝性塗膜形成方法。
- [0010] 2. 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)が、水溶性又は水分散性の架橋性官能基含有樹脂、架橋剤及びフレーク状光輝性顔料を含有する塗料である上記項1に記載の塗膜形成方法。
- [0011] 3. 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の第1ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、0.3〜9 $\mu$ mの範囲内である上記項1に記載の塗膜形成方法。
- [0012] 4. 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の各ステージにおける塗装1分後における塗着塗料の固形分含量が40重量%以上である上記項1に記載の塗膜形成方法。
- [0013] 5. 被塗物が、自動車車体又はその部品である上記項1に記載の塗膜形成方法。
- [0014] 6. 上記項5に記載の塗膜形成方法により、光輝性塗膜が形成された自動車車体又はその部品。

[0015] 7. (1)被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装する工程であって、第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、 $0.3\sim 5\mu\text{m}$ となるように塗装する工程、  
(2)ベース塗料(A)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(B)を塗装する工程、  
(3)クリアー塗料(B)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(C)を塗装する工程、及び  
(4)ベース塗料(A)の塗膜、クリアー塗料(B)の塗膜及びクリアー塗料(C)の塗膜からなる三層塗膜を、加熱して、硬化した該三層塗膜を得る工程を含む光輝性塗膜形成方法。

[0016] 8. 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)が、水溶性又は水分散性の架橋性官能基含有樹脂、架橋剤及びフレーク状光輝性顔料を含有する塗料である上記項7に記載の塗膜形成方法。

[0017] 9. 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の第1ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、 $0.3\sim 9\mu\text{m}$ の範囲内である上記項7に記載の塗膜形成方法。

[0018] 10. 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の各ステージにおける塗装1分後における塗着塗料の固形分含量が40重量%以上である上記項7に記載の塗膜形成方法。

[0019] 11. 被塗物が、自動車車体又はその部品である上記項7に記載の塗膜形成方法。

[0020] 12. 上記項11に記載の塗膜形成方法により、光輝性塗膜が形成された自動車車体又はその部品。

[0021] 以下、本発明の光輝性塗膜形成方法について、詳細に説明する。

[0022] 被塗物

被塗物としては、自動車、二輪車等の車体又はその部品等が挙げられる。被塗物としては、これら車体等を形成する冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛合金メッキ鋼板、ステンレス鋼板、錫メッキ鋼板等の鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板、マグネシウム板、マグネシウム合金板等の金属基材；各種プラスチック基材等も包含する

。

[0023] また、被塗物としては、上記車体、部品、金属基材の金属表面に、リン酸塩処理、クロメート処理等の化成処理が施されたものでもよい。更に、被塗物としては、上記車体、金属基材等に、カチオン電着塗料等の下塗り塗膜が形成されたもの、該下塗り塗膜及び中塗り塗膜が形成されたもの、該中塗り塗膜上に更にカラーベース塗膜が形成されたものでもよい。

[0024] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)

水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)は、本発明方法において、被塗物に、第一層塗膜として塗装される塗料である。該ベース塗料(A)としては、水溶性又は水分散性の架橋性官能基含有樹脂、架橋剤及びフレーク状光輝性顔料を含有する塗料が好ましい。また、該ベース塗料(A)として、ブロックイソシアネート基含有ポリエステル樹脂等の自己架橋型樹脂、及びフレーク状光輝性顔料を含有する塗料も使用できる。

[0025] 水溶性又は水分散性の架橋性官能基含有樹脂としては、例えば水酸基、カルボキシル基等の架橋性官能基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、これら樹脂のグラフト体等を挙げることができる。これらの内、特に、水酸基を有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等が好ましい。これらの水酸基含有樹脂の水酸基価は、1〜200mgKOH/g程度であるのが好ましい。

[0026] 水溶性又は水分散性の水酸基含有アクリル樹脂としては、カルボキシル基含有不飽和単量体等の親水性基含有不飽和単量体、水酸基含有不飽和単量体、及びその他の不飽和単量体からなる単量体混合物を共重合して得られる水酸基及びカルボキシル基含有アクリル共重合体を挙げることができる。該アクリル共重合体の数平均分子量は、3,000〜100,000程度であるのが好ましく、5,000〜50,000程度であるのがより好ましい。

[0027] 尚、本明細書において、数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

[0028] カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸；ジカルボ

ン酸のハーフモノアルキルエステル化物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。

- [0029] 水酸基含有不飽和単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0030] その他の不飽和単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1〜24のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、塩化ビニル、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0031] 上記単量体混合物の共重合は、例えば乳化重合、溶液重合などの公知の方法により、行なうことができる。
- [0032] 上記アクリル共重合体が乳化重合によって得られるアクリルエマルジョンである場合には、水及び乳化剤の存在下に単量体混合物を用いて多段階で乳化重合して得られる多層構造粒子状のエマルジョンであつてもよい。
- [0033] 上記アクリル共重合体中のカルボキシル基は、必要に応じて塩基性物質を用いて中和してもよい。塩基性物質としては、水溶性であることが好ましく、例えばアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノールなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0034] 水溶性又は水分散性の水酸基含有ポリエステル樹脂は、多価アルコール及び多

塩基酸、必要に応じて一塩基酸、油成分(この脂肪酸も含む)などを用いてエステル化反応させてオイルフリー又は油変性の水酸基及びカルボキシル基含有ポリエステル樹脂を調製し、このカルボキシル基を中和することによって得られる。このポリエステル樹脂の数平均分子量は、500〜50,000程度が好ましく、3,000〜30,000程度であるのがより好ましい。

- [0035] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、ビスフェノール化合物のエチレンオキサイド付加物、ビスフェノール化合物のプロピレンオキサイド付加物等のジオール;グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3価以上のポリオール等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0036] 多塩基酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の二塩基酸及びこれらの無水物;トリメルिट酸、ピロメルिट酸等の三価以上の多塩基酸及びこれらの無水物などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0037] また、一塩基酸としては、例えば、安息香酸、*o*-ブチル安息香酸などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0038] 油成分としては、例えば、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油、大豆油、あまに油、トール油、ヤシ油及びこれらの脂肪酸などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0039] ポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、例えば、多塩基酸として、二塩基酸と3価以上の多塩基酸とを併用する方法;ポリエステル樹脂中の水酸基にジカルボン酸をハーフエステル付加する方法等を採用できる。また、ポリエステル樹脂に水酸基を導入する方法としては、例えば、多価アルコールとして、ジオールと3価以上のポリオールとを併用する方法等を採用できる。
- [0040] 上記ポリエステル樹脂のカルボキシル基の中和は前述の塩基性物質を用いて行なうことができる。中和は、通常、架橋剤及び顔料との混合前に行なうことが望ましい。
- [0041] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)に、得られる塗膜の耐チップング性を向上さ

せるために、水溶性又は水分散性のポリウレタン樹脂を配合することができる。

- [0042] 該ポリウレタン樹脂は、例えば、次のようにして調製できる。まず、分子内に活性水素基を含まない親水性有機溶剤の存在下又は不存在下で、ジイソシアネート、ポリエーテルジオール及び／又はポリエステルジオール、低分子量ポリヒドロキシル化合物、及びジメチロールアルカン酸を、NCO／OH当量比が1.1～1.9の範囲となる比率で、1段法又は多段法により重合させてウレタンプレポリマーを合成する。次いで、このウレタンプレポリマーを、第3級アミンで中和した後又は中和しながら、水と混合して、鎖伸長を行うと同時に水中に乳化分散させた後、必要に応じて上記有機溶剤を留去することにより、ポリウレタン樹脂の水性分散体を得られる。
- [0043] 上記分子内に活性水素基を含まない親水性有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を使用できる。
- [0044] イソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネートが使用できる。具体的には、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート；これらのジイソシアネートの変性物などが挙げられる。ジイソシアネートの変性物としては、例えば、カルボジイミド変性物、ウレトジオン変性物、ウレトイミン変性物などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。
- [0045] ポリエーテルジオール及びポリエステルジオールとしては、数平均分子量が500～5, 000程度のものを使用するのが好ましく、1, 000～3, 000程度のものを使用するのがより好ましい。
- [0046] このようなポリエーテルジオール及びポリエステルジオールの具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン・プロピレンブロックグリコール、ポリエチレン・プロピレンランダムグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテル

グリコール、ポリオクタメチレンエーテルグリコール等のグリコール類；ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ-3-メチルペンチルアジペート、ポリエチレン／ブチレンアジペート、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペート等のアジペート類；ポリカプロラクトンジオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール等のエステルジオール類等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。

[0047] 低分子量ポリヒドロキシル化合物としては、数平均分子量が500未満であるものが好ましい。具体的には、例えば、グリコール等の2価アルコール、及びそのアルキレンオキシド低モル付加物；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール、及びそのアルキレンオキシド低モル付加物などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。該低分子量ポリヒドロキシル化合物の使用量は、ポリエーテルジオール及び／又はポリエステルジオールに対して、通常、0.1〜20重量％程度が好ましく、0.5〜10重量％程度がより好ましい。

[0048] ジメチロールアルカン酸としては、例えばジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。該ジメチロールアルカン酸の使用量は、ポリエーテルジオール及び／又はポリエステルジオールに対して、通常、0.5〜5重量％程度が好ましく、1〜3重量％程度がより好ましい。

[0049] ウレタンプレポリマーの中和に用いられる3級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン等の3級アミン；N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のモルホリン系アミン；N-ジメチルエタノールアミン、N-ジエチルエタノールアミン等のアルカノールアミンなどが挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。

[0050] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)に配合する架橋剤としては、例えばブロックポリイソシアネート、アミノ樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂等が好適に使用できる。これらは、水溶性、疎水性のいずれでも差し支えない。

[0051] アミノ樹脂としては、メラミン樹脂を使用するのが好ましい。メラミン樹脂としては、例えば、メチロール化メラミンのメチロール基を炭素数1〜8の1価アルコールでエーテ



ル化したメラミン樹脂を、好ましく使用できる。エーテル化メラミン樹脂は、メチロール化メラミンのメチロール基がすべてエーテル化されているものでもよいし、又部分的にエーテル化され、メチロール基やイミノ基が残存しているものでもよい。また、該メラミン樹脂は、親水性及び疎水性のいずれでも差し支えない。疎水性メラミン樹脂を用いる場合には、予め、水性分散用樹脂と混合してから用いるのが好ましい。

- [0052] エーテル化メラミン樹脂の具体例としては、例えば、メチルエーテル化メラミン、エチルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化メラミン等のアルキルエーテル化メラミンを挙げることができる。エーテル化メラミン樹脂は、1種又は2種以上を使用できる。
- [0053] 水溶性又は水分散性の架橋性官能基含有樹脂と架橋剤との使用割合は、両者の合計に基づいて、固形分重量で、前者が50〜90重量%程度、後者が50〜10重量%程度であるのが好ましく、前者が60〜80重量%程度、後者が40〜20重量%程度であるのがより好ましい。
- [0054] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)に配合するフレーク状光輝性顔料としては、例えば、アルミニウムフレーク、金属酸化物被覆アルミナフレーク、金属酸化物被覆シリカフレーク、グラファイト顔料、金属酸化物被覆マイカ、チタンフレーク、ステンレスフレーク、板状酸化鉄顔料、金属めっきガラスフレーク、金属酸化物被覆ガラスフレーク、ホログラム顔料などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上組み合わせ、用いることができる。
- [0055] フレーク状光輝性顔料の平均粒子径は、通常、5〜50  $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、5〜30  $\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。平均厚みは、通常、0.01〜2  $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、0.05〜1.5  $\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。平均粒子径と平均厚みとの比は、通常、5〜500程度が好ましく、20〜300程度がより好ましい。
- [0056] フレーク状光輝性顔料の配合量は、架橋性官能基含有樹脂及び架橋剤との合計固形分100重量部に対して、1〜50重量部程度が好ましく、5〜30重量部程度がより好ましい。
- [0057] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)には、必要に応じて、着色顔料及び染料を、配合することができる。
- [0058] 着色顔料としては、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛華、モリブデンレ

ッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ペリレン顔料などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0059] 染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、インジゴイド染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、フタロシアニン染料などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0060] 着色顔料及び／又は染料を用いる場合の配合量は、架橋性官能基含有樹脂及び架橋剤との合計固形分100重量部に対して、0.1〜50重量部程度が好ましく、1〜30重量部程度がより好ましい。

[0061] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)には、さらに必要に応じて、有機溶剤、硬化触媒、塗面調製剤、顔料分散剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、消泡剤などの塗料用添加剤を配合してもよい。

[0062] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)は、以上に述べた各成分を、混合することにより、調製することができる。顔料類は、分散用樹脂等と混合してペースト状として用いてもよい。また、媒体としては、水又は水と有機溶剤との混合液を、用いる。

[0063] 上記塗料(A)に使用される有機溶剤としては、従来公知のものが使用でき、例えばエステル系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤などの溶剤が挙げられる。これらは1種又は2種以上を使用できる。有機溶剤としては、特に、20℃において水100重量部に対し50重量部以上溶解するような親水性溶剤を用いることが好ましい。

[0064] 塗料(A)の固形分含量は、特に限定されないが、塗装時において、5〜40重量％程度とするのが、造膜性に優れる点から好ましい。

[0065] 熱硬化型クリアー塗料(B)及び(C)

熱硬化型クリアー塗料(B)は、本発明方法において、ベース塗料(A)の未硬化又は硬化した塗膜上に塗装される塗料である。また、熱硬化性クリアー塗料(C)は、クリアー塗料(B)の未硬化又は硬化した塗膜上に塗装される塗料である。

[0066] 熱硬化型クリアー塗料(B)及び(C)としては、そのクリアー塗膜を透して下層の塗料(A)の光輝性塗膜を視認できる透明性を有するものであればよく、公知の有機溶

剤系塗料及び水性塗料をいずれも用いることができる。クリアー塗料(B)と(C)とは、同じ塗料であっても、異なる塗料であってもよい。

[0067] 上記熱硬化型クリアー塗料としては、基体樹脂及びその架橋剤を含有し、必要に応じて、着色顔料、光輝性顔料、染料、紫外線吸収剤、光安定剤などを配合してなる、有機溶剤及び／又は水を媒体とする塗料を使用できる。

[0068] 基体樹脂としては、例えば、架橋性官能基を含有する、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、シリコン含有樹脂などが挙げられる。特に、架橋性官能基含有アクリル樹脂が好適である。架橋性官能基としては、水酸基、カルボキシル基、シラノール基、エポキシ基などの少なくとも1種の官能基を有することができる。

[0069] 架橋剤としては、基体樹脂が有する架橋性官能基と反応しうる架橋剤を使用できる。具体的には、例えば、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物、アルコキシシラン基含有化合物などが挙げられる。

[0070] 基体樹脂と架橋剤との使用割合は、両者の合計に基づいて、固形分重量で、前者が50〜90重量%程度、後者が50〜10重量%程度であるのが好ましく、前者が65〜80重量%程度、後者が45〜20重量%程度であるのがより好ましい。

[0071] 熱硬化型クリアー塗料には、さらに必要に応じて、硬化触媒、塗面調製剤、レオロジーコントロール剤、酸化防止剤、消泡剤、ワックスなどの塗料用添加剤を配合してもよい。

[0072] 塗膜形成工程

本発明の塗膜形成方法には、被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装し、次いで熱硬化性クリアー塗料(B)を塗装する方法I;並びに方法Iにおいて、更に熱硬化性クリアー塗料(C)を塗装する方法IIの2種の態様がある。

[0073] 方法Iの光輝性塗膜形成方法は、具体的には、  
(1)被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装する工程であって、第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、0

- ・ 3〜5  $\mu\text{m}$  となるように塗装する工程、
- (2) ベース塗料(A)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(B)を塗装する工程、及び
- (3) ベース塗料(A)の塗膜及びクリアー塗料(B)の塗膜からなる二層塗膜を、加熱して、硬化した該二層塗膜を得る工程を、含んでいる。

[0074] 工程(1)は、被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装する工程である。ベース塗料(A)の塗装は、回転式静電塗装、エアスプレー、エアレススプレー等の塗装機を用いて、3乃至5段階で、行なう。各塗装ステージの後には、約0.5〜3分間静置するか、又は水分の蒸発を促進するために約50〜80℃で約1〜10分間プレヒートを行ってもよい。また、各ステージの塗装に際して、造膜性の向上の点から、ベース塗料(A)の固形分含量を5〜40重量%程度に調整することが好ましく、5〜15重量%に調整することがより好ましい。最終ステージの塗装の際は、5〜15重量%に調整することが特に好ましい。

[0075] また、ベース塗料(A)の各ステージ塗装1分後における塗着塗料の固形分含量は、40重量%程度以上、特に50〜80重量%程度であることが、フレーク状光輝性顔料が塗面に平行に配向し易くなる点から好ましい。

[0076] 塗装1分後の塗着塗料の固形分濃度は、例えば、次のようにして、求めることができる。まず、アルミニウム箔の一定面積上に、ベース塗料(A)を上記と同じ条件で塗装し、1分後に回収しただちにアルミニウム箔を畳み込むことによりそれ以後の水分の蒸発を起こらないようにして速やかに重量を測定する。その後、アルミニウム箔を開いて複層塗膜の加熱硬化条件と同じ条件で硬化後重量を測定する。これらの重量及び予め測定しておいたアルミニウム箔自体の重量から、塗着塗料の固形分濃度を算出する。

[0077] 上記ベース塗料(A)による第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚は、硬化膜厚で、0.3〜5  $\mu\text{m}$  程度、好ましくは1〜4  $\mu\text{m}$  程度の範囲内とすることが必要である。塗装膜厚が、0.3  $\mu\text{m}$  未満では、下地隠蔽性が不十分となる場合があり、一方5  $\mu\text{m}$  を超えると水分の蒸発が不十分となって、フレーク状光輝性顔料が塗面に平行に配向し難くなる場合がある。

- [0078] また、ベース塗料(A)による第1ステージにおける塗装膜厚は、硬化膜厚で、0.3〜9 $\mu$ m程度であることが好ましく、1〜8 $\mu$ m程度であることがより好ましい。
- [0079] また、工程(1)におけるベース塗料(A)の各ステージの合計塗装塗膜は、硬化膜厚で、通常、7〜20 $\mu$ m程度が好ましく、10〜15 $\mu$ m程度がより好ましい。
- [0080] 工程(2)は、工程(1)で形成されたベース塗料(A)の塗膜上に、該塗膜が未硬化のまま、又は該塗膜を加熱硬化した後に、熱硬化型クリアー塗料(B)を塗装する工程である。クリアー塗料(B)の塗装前に、塗料(A)の塗膜を加熱硬化する場合は、通常、60〜210℃程度、好ましくは100〜180℃程度の温度で10〜60分程度の時間加熱するのが適当である。
- [0081] クリアー塗料(B)の塗装は、回転式静電塗装、エアスプレー、エアレススプレーなどの塗装機を用いて行なうことができる。クリアー塗料(B)の塗装膜厚は、通常、硬化膜厚で、15〜50 $\mu$ m程度が好ましく、25〜40 $\mu$ m程度がより好ましい。
- [0082] 工程(3)は、ベース塗料(A)の塗膜及びクリアー塗料(B)の塗膜からなる二層塗膜を、加熱して、硬化した該二層塗膜を得る工程である。この加熱硬化条件は、通常、60〜210℃程度、好ましくは100〜180℃程度の温度で10〜60分程度の時間とするのが適当である。
- [0083] 工程(3)において、ベース塗料(A)の塗膜が既に硬化されている場合は、クリアー塗料(B)の未硬化塗膜のみが硬化する。この場合の方法Iは、2コート2ベイク方式による塗装工程である。また、工程(3)において、ベース塗料(A)の塗膜が硬化されていない場合は、ベース塗料(A)の未硬化塗膜及びクリアー塗料(B)の未硬化塗膜が同時に硬化する。この場合の方法IIは、2コート1ベイク方式による塗装工程である。
- [0084] 方法IIの光輝性塗膜形成方法は、具体的には、
- (1)被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装する工程であって、第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、0.3〜5 $\mu$ mとなるように塗装する工程、
  - (2)ベース塗料(A)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(B)を塗装する工程、
  - (3)クリアー塗料(B)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(C

)を塗装する工程、及び

(4)ベース塗料(A)の塗膜、クリアー塗料(B)の塗膜及びクリアー塗料(C)の塗膜からなる三層塗膜を、加熱して、硬化した該三層塗膜を得る工程を、含んでいる。

[0085] 上記工程(1)及び(2)は、方法Iの場合と同様である。

[0086] 工程(3)は、工程(2)で形成されたクリアー塗料(B)の塗膜上に、該塗膜が未硬化のまま、又は該塗膜を加熱硬化した後に、熱硬化型クリアー塗料(C)を塗装する工程である。

[0087] クリアー塗料(C)の塗装前に、塗料(B)の未硬化塗膜を加熱硬化する場合は、通常、60〜210℃程度、好ましくは100〜180℃程度の温度で10〜60分程度の時間加熱するのが適当である。また、塗料(A)の塗膜が未硬化の場合は、この加熱により、塗料(A)の未硬化塗膜及び塗料(B)の未硬化塗膜が同時に硬化される。

[0088] クリアー塗料(C)は、クリアー塗料(B)と、同じ塗料であっても、異なる塗料であってもよい。クリアー塗料(C)の塗装は、回転式静電塗装、エアスプレー、エアレススプレーなどの塗装機を用いて行なうことができる。クリアー塗料(C)の塗装膜厚は、通常、硬化膜厚で、15〜55  $\mu$ m程度が好ましく、25〜40  $\mu$ m程度がより好ましい。

[0089] 工程(4)は、ベース塗料(A)の塗膜、クリアー塗料(B)の塗膜及びクリアー塗料(C)の塗膜からなる三層塗膜を、加熱して、硬化した該三層塗膜を得る工程である。この加熱硬化条件は、通常、60〜210℃程度、好ましくは100〜180℃程度の温度で10〜60分程度の時間とするのが適当である。

[0090] 工程(4)において、ベース塗料(A)の塗膜及びクリアー塗料(B)の塗膜が工程(3)で同時に硬化されている場合は、クリアー塗料(C)の未硬化塗膜のみが硬化する。この場合の方法IIは、3コート2ベイク方式による塗装工程である。また、工程(4)において、ベース塗料(A)の塗膜及びクリアー塗料(B)が硬化されていない場合は、ベース塗料(A)の未硬化塗膜、クリアー塗料(B)の未硬化塗膜の及びクリアー塗料(C)の未硬化塗膜が同時に硬化する。この場合の方法IIは、3コート1ベイク方式による塗装工程である。

[0091] かくして、被塗物上に、所期の光輝性複層塗膜が形成される。

発明の効果

[0092] 本発明の光輝性塗膜形成方法によれば、自動車車体等の被塗物上に、水性光輝性ベース塗料を用いて、緻密感に優れ、しかも高いフリップフロップ性を有する光輝性複層塗膜を形成できるという顕著な効果が得られる。

[0093] 上記効果は、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を、3〜5ステージで各ステージが一定の薄膜になるように塗装することにより、フレーク状光輝性顔料が塗面と平行に均一に配向した未硬化の薄膜を3〜5層重ねたことによると、推定できる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0094] 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。各例における部及び％は、いずれも、重量基準である。

#### [0095] アクリル樹脂エマルションの製造

##### 製造例1

反応容器内に、脱イオン水140部、界面活性剤(商品名「Newcol707SF」、日本乳化剤(株)製)の30%水溶液2.5部及び下記単量体混合物(1)1部を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60℃で3%過硫酸アンモニウム3部を加えた。次いで、80℃に温度を上昇せしめた後、下記の単量体混合物(1)79部、界面活性剤(商品名「Newcol707SF」、日本乳化剤(株)製)の30%水溶液2.5部、3%過硫酸アンモニウム4部及び脱イオン水42部からなる単量体乳化物を4時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加えた。添加終了後1時間熟成を行なった。

[0096] 更に、80℃で下記単量体混合物(2)20.5部と3%過硫酸アンモニウム水溶液4部を同時に1.5時間かけて反応容器に並列滴下した。添加終了後1時間熟成し、脱イオン水30部で希釈し、30℃で200メツシュのナイロンクロスで濾過した。この濾過液に、更に脱イオン水を加えジメチルアミノエタノールアミンでpH7.5に調整し、平均粒子径0.1 $\mu$ m、固形分20%の水酸基価15mgKOH/gのアクリル樹脂のエマルションを得た。

[0097] 単量体混合物(1):メタクリル酸メチル55部、スチレン8部、アクリル酸n-ブチル9部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル5部、1,6-ヘキサジオールジアクリレート2部及びメタクリル酸1部の混合物。

[0098] 単量体混合物(2):メタクリル酸メチル5部、アクリル酸n-ブチル7部、アクリル酸2-

エチルヘキシル5部、メタクリル酸3部及び界面活性剤(商品名「Newcol707SF」、日本乳化剤(株)製)の30%水溶液0.5部の混合物。

[0099] ポリウレタン樹脂エマルションの製造

製造例2

数平均分子量2,000のポリブチレンアジペート115.5部、数平均分子量2,000のポリカプロラクトンジオール115.5部、ジメチロールプロピオン酸23.2部、1,4-ブタンジオール6.5部及び1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン120.1部を重合反応容器に仕込み、攪拌下に窒素ガス雰囲気中で85℃、7時間反応せしめてNCO含有量4.0%の末端NCOプレポリマーを得た。

[0100] 次に、上記プレポリマーを50℃まで冷却し、アセトン165部を加え均一に溶解した後、攪拌下にトリエチルアミン15.7部を加え、50℃以下に保ちながらイオン交換水600部を加え、50℃で2時間保持し水伸長反応を完結させた後、減圧下70℃以下でアセトンを留去し、固形分42%のポリウレタン樹脂のエマルションを得た。

[0101] 架橋剤の作成

製造例3

(1) 反応容器に、エチレングリコールモノブチルエーテル60部及びイソブチルアルコール15部を加え窒素気流中で115℃に加温した。115℃に達したらアクリル酸n-ブチル26部、メタクリル酸メチル47部、スチレン10部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10部、アクリル酸6部及びアゾイソブチロニトリル1部の混合物を3時間かけて加えた。添加終了後115℃で30分間熟成し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1部とエチレングリコールモノブチルエーテル115部の混合物を1時間にわたって加え、30分間熟成後50℃で200メツシユナイロクロスで濾過した。得られた反応生成物の酸価は48mgKOH/g、粘度はZ<sub>4</sub>(ガードナー泡粘度計)、不揮発分55%であった。このものをジメチルアミノエタノールで当量中和し、さらに脱イオン水を加えることによって50%アクリル樹脂水溶液を得た。

[0102] (2)疎水性メラミン樹脂として、ブチルエーテル化メラミン樹脂(商品名「ユーバン28SE」、三井化学(株)製、不揮発分60%)41.7部を攪拌容器内に採り、上記(1)で得たアクリル樹脂水溶液20部を加え、回転数1,000〜1,500回転の攪拌翼式ミキサ



一で攪拌しながら脱イオン水80部を徐々に加えた後、更に30分間攪拌を続けて、固形分約20%、平均粒子径 $0.11\mu\text{m}$ の架橋剤の水分散液を得た。

[0103] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の製造

製造例4

上記製造例1で得た固形分20%のアクリル樹脂エマルジョン325部、製造例2で得た固形分42%のポリウレタン樹脂エマルジョン35.7部、製造例3で得た固形分20%の架橋剤溶液100部を混合し、さらにペースト状アルミニウムフレーク顔料(商品名「アルペーストMH-6601」、旭化成工業(株)製、平均粒子径 $14.5\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.21\mu\text{m}$ 、平均粒子径と平均厚みとの比70であるアルミニウムフレークを石油系溶剤に分散した顔料分65%のペースト)26部を加えて混合し、脱イオン水で固形分15%に調整して水性光輝性ベース塗料(A-1)を得た。

[0104] 製造例5

製造例4において、ペースト状アルミニウムフレーク顔料の配合量を23部とし、さらにカーボンブラック1部及びペリレンレッド(赤色顔料)2部を配合する以外は製造例4と同様にして、水性光輝性ベース塗料(A-2)を得た。

[0105] 製造例6

製造例4において、ペースト状アルミニウムフレーク顔料として、「アルペーストSAP 414P」(商品名、昭和アルミパウダー(株)製、平均粒子径 $14.6\mu\text{m}$ 、平均厚み $0.32\mu\text{m}$ 、平均粒子径と平均厚みとの比45であるアルミニウムフレークを石油系溶剤に分散した顔料分65%のペースト)を同量配合する以外は製造例4と同様にして水性ベース塗料(A-3)を得た。

[0106] 製造例7

製造例6において、ペースト状アルミニウムフレーク顔料の配合量を23部とし、さらにカーボンブラック1部及びペリレンレッド2部を配合する以外は製造例6と同様にして水性光輝性ベース塗料(A-4)を得た。

[0107] 熱硬化型クリアー塗料(B)の製造

製造例8

(1)アクリル酸20部、スチレン20部、アクリル酸n-ブチル40部及びアクリル酸4-ヒド

ロキシ $n$ -ブチル20部からなる単量体混合物を、常法により共重合して、数平均分子量3,500、酸価86mgKOH/g、水酸基価78mgKOH/gのカルボキシル基及び水酸基含有アクリル樹脂を得た。

[0108] (2)グリシジルメタクリレート30部、アクリル酸4-ヒドロキシ $n$ -ブチル20部、アクリル酸 $n$ -ブチル40部及びスチレン20部からなる単量体混合物を、常法により共重合して、数平均分子量3,000、エポキシ基含有量2.1ミリモル/g、水酸基価78mgKOH/gのエポキシ基及び水酸基含有アクリル樹脂を得た。

[0109] (3)上記(1)で得たカルボキシル基及び水酸基含有アクリル樹脂50部、上記(2)で得たエポキシ基及び水酸基含有アクリル樹脂50部、紫外線吸収剤(商品名「チヌビン900」、チバガイギー社製)1部、テトラブチルアンモニウムブロマイド1部及び表面調整剤(商品名「BYK-300」、ビッケミー社製)0.1部からなる混合物を、芳香族炭化水素系溶剤(商品名「スワゾール#1000」、コスモ石油(株)製)で希釈し、粘度20秒(フォードカップ#4、20℃)に調整して熱硬化型クリアー塗料(B-1)を得た。

[0110] 被塗物の製造

製造例9

脱脂及びリン酸亜鉛処理した鋼板に、カチオン電着塗料(商品名「エレクトロン9400 HB」、関西ペイント(株)製)を、硬化膜厚で25 $\mu$ mとなるように電着塗装し、170℃で20分間加熱硬化した。この硬化電着塗膜上に、ポリエステル樹脂系中塗り塗料(商品名「アミラック中塗りグレー」、関西ペイント(株)製)を、硬化膜厚で35 $\mu$ mとなるようにエアスプレー塗装し、140℃で20分間加熱硬化して、電着塗膜及び中塗り塗膜を有する被塗物を得た。

[0111] 実施例1

製造例9で得た被塗物に、製造例4で得た水性光輝性ベース塗料(A-1)を、メタル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧1.7kg/cm<sup>2</sup>、ガン距離30cm、ブース温度20℃及びブース湿度75%の塗装条件で、各ステージの膜厚が約3 $\mu$ m(硬化塗膜として)で全4ステージ合計12 $\mu$ mとなるように塗装した。各ステージ間において、1分間放置した。各ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、55%であった。

[0112] 上記塗装後、3分間放置し、80℃で10分間プレヒートを行なった。このベース塗料(A-1)の未硬化塗膜上に、クリアー塗料(B-1)を、ミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧1.5kg/cm<sup>2</sup>、ガン距離30cm、ブース温度20℃及びブース湿度75%の塗装条件で、膜厚が30μm(硬化塗膜として)となるように塗装し、7分間放置後140℃で30分間加熱硬化して、ベース塗料(A-1)及びクリアー塗料(B-1)の未硬化二層塗膜を同時に硬化した。

[0113] かくして、被塗物上に、2コート1ベイク方式により、光輝性二層塗膜を形成した塗装板を得た。

#### [0114] 実施例2

実施例1において、水性光輝性ベース塗料(A-1)の代わりに水性光輝性ベース塗料(A-2)を用いる以外は実施例1と同様にして塗装板を作成した。

水性光輝性ベース塗料(A-2)の各ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、55%であった。

#### [0115] 実施例3

製造例9で得た被塗物に、水性光輝性ベース塗料(A-3)を、メタベル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧1.7kg/cm<sup>2</sup>、ガン距離30cm、ブース温度20℃及びブース湿度75%の塗装条件で、各ステージの膜厚が約3.5μm(硬化塗膜として)で全4ステージ合計14μmとなるように塗装した。各ステージ間において、1分間放置した。各ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、50%であった。

[0116] 上記塗装後、3分間放置し、80℃で10分間プレヒートを行なった。このベース塗料(A-3)の未硬化塗膜上に、クリアー塗料(B-1)を、ミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧1.5kg/cm<sup>2</sup>、ガン距離30cm、ブース温度20℃及びブース湿度75%の塗装条件で、塗装膜厚が30μm(硬化塗膜として)となるように塗装し、7分間放置後140℃で30分間加熱硬化して、ベース塗料(A-3)及びクリアー塗料(B-1)の未硬化二層塗膜を同時に硬化した。

[0117] かくして、被塗物上に、2コート1ベイク方式により、光輝性二層塗膜を形成した塗装板を得た。

[0118] 実施例4

実施例3において、水性光輝性ベース塗料(A-3)の代わりに水性光輝性ベース塗料(A-4)を用いる以外は実施例3と同様にして塗装板を作成した。

[0119] 水性光輝性ベース塗料(A-4)の各ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、50%であった。

[0120] 比較例1

実施例1において、水性光輝性ベース塗料(A-1)を各ステージの膜厚が約6  $\mu$ m(硬化塗膜として)で全2ステージ合計12  $\mu$ mとなるように塗装する以外は実施例1と同様にして塗装板を作成した。

[0121] 比較例2

実施例1において、水性光輝性ベース塗料(A-1)を各ステージの膜厚が約6  $\mu$ m(硬化塗膜として)で全3ステージ合計18  $\mu$ mとなるように塗装する以外は実施例1と同様にして塗装板を作成した。

[0122] 比較例3

実施例3において、水性光輝性ベース塗料(A-3)を各ステージの膜厚が約7  $\mu$ m(硬化塗膜として)で全2ステージ合計14  $\mu$ mとなるように塗装する以外は実施例3と同様にして塗装板を作成した。

[0123] 実施例5

製造例9で得た被塗物に、前記にて製造した水性光輝性ベース塗料(A-1)を、メタベル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧1.7kg/cm<sup>2</sup>、ガン距離30cm、ブース温度20℃及びブース湿度75%の塗装条件で、第1ステージの膜厚が約6  $\mu$ m(硬化塗膜として)、第2ステージ以降の各ステージの膜厚が約3  $\mu$ m(硬化塗膜として)で全3ステージ合計12  $\mu$ mとなるように塗装した。各ステージ間において、1分間放置した。

[0124] 第1ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、40%であった。第2ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、55%であった。第3ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、55%であった。

[0125] 上記塗装後、3分間放置し、80℃で10分間プレヒートを行なった。このベース塗料

(A-1)の未硬化塗膜上に、クリアー塗料(B-1)を、ミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ガン距離30cm、ブース温度 $20^\circ\text{C}$ 及びブース湿度75%の塗装条件で、塗装膜厚が $30\mu\text{m}$ (硬化塗膜として)となるように塗装し、7分間放置後 $140^\circ\text{C}$ で30分間加熱硬化して、ベース塗料(A-1)及びクリアー塗料(B-1)の未硬化二層塗膜を同時に硬化した。

[0126] かくして、被塗物上に、2コート1ベイク方式により、光輝性二層塗膜を形成した塗装板を得た。

[0127] 実施例6

実施例5において、水性光輝性ベース塗料(A-1)の代わりに水性光輝性ベース塗料(A-2)を用いる以外は実施例5と同様にして塗装板を作成した。

[0128] 水性光輝性ベース塗料(A-2)の第1ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、40%であった。第2ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、55%であった。第3ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、55%であった。

[0129] 実施例7

製造例9で得た被塗物に、水性光輝性ベース塗料(A-3)を、メタベル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧 $1.7\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ガン距離30cm、ブース温度 $20^\circ\text{C}$ 及びブース湿度75%の塗装条件で、第1ステージの膜厚が約 $5\mu\text{m}$ (硬化塗膜として)、第2ステージ以降の各ステージの膜厚が約 $2.5\mu\text{m}$ (硬化塗膜として)で全4ステージ合計 $12.5\mu\text{m}$ となるように塗装した。各ステージ間において、1分間放置した。

[0130] 第1ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、45%であった。第2ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、60%であった。第3ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、60%であった。第4ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は60%であった。

[0131] 上記塗装後、3分間放置し、 $80^\circ\text{C}$ で10分間プレヒートを行なった。このベース塗料(A-3)の未硬化塗膜上に、クリアー塗料(B-1)を、ミニベル型回転式静電塗装機を用い、回転数30,000rpm、シェーピング圧 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ガン距離30cm、ブース温度 $20^\circ\text{C}$ 及びブース湿度75%の塗装条件で、塗装膜厚が $30\mu\text{m}$ (硬化塗膜として

)となるように塗装し、7分間放置後140℃で30分間加熱硬化して、ベース塗料(A-3)及びクリヤー塗料(B-1)の未硬化二層塗膜を同時に硬化した。

[0132] かくして、被塗物上に、2コート1ベイク方式により、光輝性二層塗膜を形成した塗装板を得た。

[0133] 実施例8

実施例7において、水性光輝性ベース塗料(A-3)の代わりに水性メタリックベース塗料(A-4)を用いる以外は実施例7と同様にして塗装板を作成した。

[0134] 水性光輝性ベース塗料(A-4)の第1ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、45%であった。第2ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、60%であった。第3ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は、60%であった。第4ステージ塗装1分後の塗着塗料の固形分含量は60%であった。

[0135] 比較例4

実施例7において、水性光輝性ベース塗料(A-3)を第1ステージの膜厚が約9  $\mu$  m(硬化塗膜として)、第2ステージの膜厚が約3.5  $\mu$  m(硬化塗膜として)で2ステージ合計12.5  $\mu$  mとなるように塗装する以外は実施例7と同様にして塗装板を作成した。

[0136] 性能評価試験

実施例1〜8及び比較例1〜4で得られた各塗装板の緻密感及びフリップフロップ性を、下記方法により、評価した。

[0137] 緻密感:各塗装板の塗膜面を、ハイライトで、目視で観察し、次の基準で評価した。評価基準は、Aが塗膜面の粒子感が小さく緻密感に優れることを、Bが塗膜面の粒子感が大きく緻密感が劣ることを、それぞれ示す。

[0138] また、緻密感の評価として、マイクロ光輝感測定器(関西ペイント(株)製)を使用し、各塗装板の塗膜面のHG(Highlight Graininess)値を測定した。マイクロ光輝感測定器は、光源、CCD(Charge Couple Device)カメラ及び画像解析装置を備えており、特開2001-221690号に記載されている。

[0139] HG値は、塗膜面を微視的に観察した場合におけるマイクロ光輝感の尺度の一つであり、ハイライトにおける粒子感を表す指標である。HG値は、次のようにして、算出され

る。

[0140] 先ず、塗膜面を、光の入射角15度／受光角0度にてCCDカメラで撮影し、得られたデジタル画像データ(2次元の輝度分布データ)を2次元フーリエ変換処理して、パワースペクトル画像を得る。次に、このパワースペクトル画像から、粒子感に対応する空間周波数領域のみを抽出して得られた計測パラメータを、更に0～100の数値を取り、且つ粒子感との間に直線的な関係が保たれるように変換した値が、HG値である。

[0141] HG値は、光輝性顔料の粒子感が全くないものを0とし、光輝性顔料の粒子感が最も大きいものを100とした値である。

[0142] フリップフロップ性:各塗装板の塗膜面を、ハイライトとシェードの角度で、目視で観察し、次の基準で評価した。評価基準は、Aがハイライトとシェードとの明度差が大きいことを、Bがハイライトとシェードとの明度差が小さいことを、Cがハイライトとシェードとで明度差が殆ど無いことを、それぞれ示す。

[0143] また、多角度分光測色計(商品名「MA68II」、米国X-Rite社製)を使用し、各塗装板の塗膜面を測色し、光の入射角を45度としたときの正反射光から15度及び110度の角度の各反射率を測定した。次に、この受光角15度の反射率と受光角110度の反射率との比(FF値)を算出した。この値が大きいほど、フリップフロップ性が高いことを意味する。

[0144] 上記緻密感及びフリップフロップ性の評価試験の結果を、表1に示す。

[0145] [表1]

		表 1								比較例			
		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
緻密感	目視	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
	HG値	45	42	48	45	46	43	49	47	57	60	63	61
フリップフロップ性	目視	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	B
	FF値	1.8	1.8	1.9	1.9	1.7	1.8	1.8	1.9	1.3	1.2	1.4	1.5

[0146] 表1より、本発明方法によれば、被塗物上に、緻密感に優れ、且つ高いフリップフロップ性を有する光輝性複層塗膜を形成できることが明らかである。

## 請求の範囲

- [1] (1)被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装する工程であって、第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、 $0.3\sim 5\mu\text{m}$ となるように塗装する工程、  
(2)ベース塗料(A)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(B)を塗装する工程、及び  
(3)ベース塗料(A)の塗膜及びクリアー塗料(B)の塗膜からなる二層塗膜を、加熱して、硬化した該二層塗膜を得る工程を含む光輝性塗膜形成方法。
- [2] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)が、水溶性又は水分散性の架橋性官能基含有樹脂、架橋剤及びフレーク状光輝性顔料を含有する塗料である請求項1に記載の塗膜形成方法。
- [3] 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の第1ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、 $0.3\sim 9\mu\text{m}$ の範囲内である請求項1に記載の塗膜形成方法。
- [4] 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の各ステージにおける塗装1分後における塗着塗料の固形分含量が40重量%以上である請求項1に記載の塗膜形成方法。
- [5] 被塗物が、自動車車体又はその部品である請求項1に記載の塗膜形成方法。
- [6] 請求項5に記載の塗膜形成方法により、光輝性塗膜が形成された自動車車体又はその部品。
- [7] (1)被塗物上に、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)を3乃至5ステージで塗装する工程であって、第2ステージ以降の各ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、 $0.3\sim 5\mu\text{m}$ となるように塗装する工程、  
(2)ベース塗料(A)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(B)を塗装する工程、  
(3)クリアー塗料(B)の未硬化又は加熱硬化した塗膜上に、熱硬化型クリアー塗料(C)を塗装する工程、及び



(4)ベース塗料(A)の塗膜、熱硬化型クリアー塗料(B)の塗膜及びクリアー塗料(C)の塗膜からなる三層塗膜を、加熱して、硬化した該三層塗膜を得る工程を含む光輝性塗膜形成方法。

- [8] 水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)が、水溶性又は水分散性の架橋性官能基含有樹脂、架橋剤及びフレーク状光輝性顔料を含有する塗料である請求項7に記載の塗膜形成方法。
- [9] 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の第1ステージにおける塗装膜厚が、硬化膜厚で、0.3〜9  $\mu$ mの範囲内である請求項7に記載の塗膜形成方法。
- [10] 工程(1)において、水性光輝性熱硬化型ベース塗料(A)の各ステージにおける塗装1分後における塗着塗料の固形分含量が40重量%以上である請求項7に記載の塗膜形成方法。
- [11] 被塗物が、自動車車体又はその部品である請求項7に記載の塗膜形成方法。
- [12] 請求項11に記載の塗膜形成方法により、光輝性塗膜が形成された自動車車体又はその部品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015484

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B05D1/36, B05D5/06, B05D7/24, C09D201/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B05D1/00-7/26, C09D101/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-51160 B (Honda Motor Co., Ltd.), 06 July, 1994 (06.07.94), Claims; Detailed Explanation of The Invention (examples) & GB 2229941 A & US 5079030 A	1-12
X	JP 9-141195 A (Mitsubishi Motors Corp.), 03 June, 1997 (03.06.97), Claims; Claim 3; Par. Nos. [0022], [0027]. (Family: none)	1-12
A	JP 2002-273333 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Full text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 2004 (14.12.04)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015484

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-102798 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 09 April, 2002 (09.04.02), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2001-347223 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 11-300239 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 62-33578 A (Nippon Gakki Co., Ltd.), 13 February, 1987 (13.02.87), Full text (Family: none)	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B05D1/36、B05D5/06、B05D7/24、C09D201/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B05D1/00-7/26Int. Cl<sup>7</sup> C09D101/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-51160 B(本田技研工業株式会社)1994. 07. 06 【特許請求の範囲】、【発明の詳細な説明】 (実施例) & GB 2229941 A & US 5079030 A	1-12
X	JP 9-141195 A(三菱自動車工業株式会社)1997. 06. 03 【特許請求の範囲】 【請求項3】、【0022】、【0027】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-273333 A(日本ペイント株式会社)2002. 09. 24 全文 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直

4S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-102798 A(日本ペイント株式会社)2002. 04. 09 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-347223 A(日本ペイント株式会社)2001. 12. 18 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 11-300239 A(日産自動車株式会社)1999. 11. 02 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-33578 A(日本楽器製造株式会社)1987. 02. 13 全文 (ファミリーなし)	1-12